

010357238 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1995-258552/199534

XRAM Acc No: C95-117711

Semiconductor device prodn. - by performing heating process and  
irradiating laser light forms crystalline silicon film

Patent Assignee: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (SEME ); SHARP KK (SHAF )

Inventor: MIYANAGA A; OHTANI H; ZHANG H; SUZUKI A; YAMAGUCHI N

Number of Countries: 003 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7161634	A	19950623	JP 93329761	A	19931201	199534 B
US 5543352	A	19960806	US 94341935	A	19941116	199637
US 5612250	A	19970318	US 94341935	A	19941116	199717
			US 95481061	A	19950607	
CN 1111398	A	19951108	CN 94119378	A	19941201	199736

Priority Applications (No Type Date): JP 93329761 A 19931201

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7161634	A		16	H01L-021/20	
US 5543352	A		17	H01L-021/20	
US 5612250	A		18	H01L-021/20	CIP of application US 94341935 CIP of patent US 5543352
CN 1111398	A			H01L-021/208	

Abstract (Basic): JP 7161634 A

The method involves formation of an amorphous silicon film (12) on a glass substrate (11). Later an ultra thin oxide film (13) is formed over the silicon film. Then, a salt soln. (14) such as acetate salt soln. which contains catalyser elements like nickel in the proportion 10-200 ppm. is added to the oxide film and left for a predetermination time. Spin dry cleaning is performed by a spinner (15). Then, heating is carried out for four hrs. after which laser light is irradiated. Thus, a crystalline silicon film is formed.

ADVANTAGE - Controls density of catalyser element in complete crystalline silicone film. Obtains semiconductor device with high characteristic.

Dwg. 1/7

Title Terms: SEMICONDUCTOR; DEVICE; PRODUCE; PERFORMANCE; HEAT; PROCESS;  
IRRADIATE; LASER; LIGHT; FORM; CRYSTAL; SILICON; FILM

Derwent Class: L03

International Patent Class (Main): H01L-021/20; H01L-021/208

International Patent Class (Additional): H01L-021/00; H01L-021/268;

H01L-021/336; H01L-027/12; H01L-029/786; H01L-031/10

File Segment: CPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04869034 \*\*Image available\*\*

SEMICONDUCTOR DEVICE AND ITS MANUFACTURE

PUB. NO.: 07-161634 [JP 7161634 A]

PUBLISHED: June 23, 1995 (19950623)

INVENTOR(s): OTANI HISASHI

MIYANAGA SHOJI

CHIYOU KOUYUU

YAMAGUCHI NAOAKI

SUZUKI ATSUNORI

APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

SHARP CORP [000504] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 05-329761 [JP 93329761]

FILED: December 01, 1993 (19931201)

INTL CLASS: [6] H01L-021/20; H01L-021/268; H01L-027/12; H01L-029/786;  
H01L-021/336; H01L-031/10

JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)

JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R004 (PLASMA); R096 (ELECTRONIC MATERIALS -- Glass Conductors); R100 (ELECTRONIC MATERIALS -- Ion Implantation)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To perform both heat treatment and laser beam irradiation by the method that uses catalyzer element which helps crystallization and provides crystalline silicon by specific time heat treatment at a specific temperature.

CONSTITUTION: An extremely thin oxide film 13 is formed on an amorphous silicon film 12 formed on a glass board 11, and aqueous solution 14 such as acetate solution with 10-200ppm (adjustment necessitated) catalyzer element such as nickel is applied. The glass board 11 is kept for a prescribed time under such conditions and is spin-dried using a spinner 15. Then, four-hour heat treatment is performed at 550 deg.C, laser beams are applied and a crystalline silicon film is provided. The concentration of the catalyzer element in the completed crystalline silicon film can be finely controlled by adjusting the concentration of the catalyzer element in the solution. Thus, a semiconductor device which has high-quality characteristics is provided by using the crystalline silicon film.

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-161634

(43) 公開日 平成7年(1995)6月23日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

H01L 21/20

8418-4M

21/268

Z

27/12

R

9056-4M

H01L 29/78

311

Y

31/10

A

審査請求 未請求 請求項の数22 F D (全16頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平5-329761

(22) 出願日

平成5年(1993)12月1日

(71) 出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所

神奈川県厚木市長谷398番地

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 大谷 久

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 宮永 昭治

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

導体エネルギー研究所内

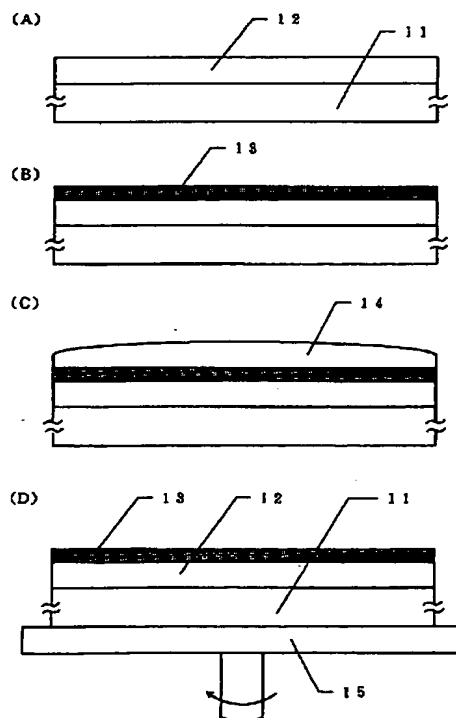
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置およびその作製方法

(57) 【要約】

【目的】 結晶化を助長する触媒元素を用いて、550℃程度、4時間程度の加熱処理で結晶性珪素を得る方法において、加熱処理とレーザー光の照射を併用する。

【構成】 ガラス基板11上に形成された非晶質珪素膜12上に極薄の酸化膜13を形成し、ニッケル等の触媒元素を10~200ppm(要調整)添加した酢酸塩溶液等の水溶液14を滴下する。この状態で所定の時間保持し、スピナー15を用いてスピンドライを行なう。そして、550℃、4時間の加熱処理を行ない、さらにレーザー光を照射することによって、結晶性珪素膜を得る。上記構成において、溶液中の触媒元素の濃度を調整することで、完成した結晶性珪素膜における触媒元素の濃度を精密に制御することができる。そしてこの結晶性珪素膜を用いることで、高い特性を有する半導体装置を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶性を有する珪素膜を利用して活性領域が絶縁表面を有する基板上に構成された半導体装置であって、

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して該珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を溶媒に解かして保持させ、加熱処理とレーザー光または強光を照射することにより形成されたものであることを特徴とする半導体装置。

【請求項 2】 結晶性を有する珪素膜を利用して活性領域が絶縁表面を有する基板上に構成された半導体装置であって、

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して該珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含む化合物を保持させ、加熱処理とレーザー光または強光の照射することにより形成されたものであることを特徴とする半導体装置。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 において、触媒元素として、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、PdP、As、Sb から選ばれた一種または複数種類の元素が用いられたことを特徴とする半導体装置。

【請求項 4】 請求項 1 または請求項 2 において、触媒元素として、VIII 族、IIb 族、IVb 族、Vb 族元素から選ばれた一種または複数種類の元素が用いられたことを特徴とする半導体装置。

【請求項 5】 請求項 1 または請求項 2 において、活性領域に形成された半導体装置は、薄膜トランジスタまたはダイオードまたは光センサーであることを特徴とする半導体装置。

【請求項 6】 請求項 1 または請求項 2 において、前記活性層領域中における触媒元素の濃度が、 $1 \times 10^{16}$  atoms  $\text{cm}^{-3}$   $\sim 1 \times 10^{18}$  atoms  $\text{cm}^{-3}$  であることを特徴とする半導体装置。

【請求項 7】 請求項 1 または請求項 2 において、活性領域は P I、P N、N I で示される接合を少なくとも一つ有することを特徴とする半導体装置。

【請求項 8】 非晶質珪素膜に接して該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を保持させ、前記非晶質珪素膜に前記触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物が接した状態において、

加熱処理を施し、前記非晶質珪素膜を結晶化させる工程と、

レーザー光または強光を照射することにより結晶性を助長する工程と、

を有することを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項 9】 非晶質珪素膜上に該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体を溶解あるいは分散させた溶液を塗布する工程と、

前記非晶質珪素膜を加熱処理し結晶化させる工程と、

該工程の後にレーザー光または強光を照射し、前記珪素

膜の結晶性を助長する工程と、  
を有する半導体装置作製方法。

【請求項 10】 請求項 8 または請求項 9 において、触媒元素として、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、P、As、Sb から選ばれた一種または複数種類の元素が用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項 11】 請求項 8 または請求項 9 において、触媒元素として、VIII 族、IIb 族、IVb 族、Vb 族元素から選ばれた一種または複数種類の元素が用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項 12】 非晶質珪素膜上に該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含む化合物を極性溶媒に溶解あるいは分散させた溶液を塗布する工程と、  
前記非晶質珪素膜を加熱処理し結晶化させる工程と、  
該工程の後にレーザー光または強光を照射し、前記珪素膜の結晶性を助長する工程と、  
を有する半導体装置作製方法。

【請求項 13】 請求項 12 において、極性溶媒として、水、アルコール、酸、アンモニア水から選ばれた 1 つまたは複数が用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項 14】 請求項 12 において、触媒元素としてニッケルを用い、該ニッケルはニッケル化合物として用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項 15】 請求項 14 において、ニッケル化合物として、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、蔞酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、沃化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、蟻酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、4-シクロヘキシル酪酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケルから選ばれた少なくとも 1 種類が用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項 16】 非晶質珪素膜上に該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含む化合物を無極性溶媒に溶解あるいは分散させた溶液を塗布する工程と、  
前記非晶質珪素膜を加熱処理し結晶化させる工程と、  
該工程の後にレーザー光または強光を照射し、前記珪素膜の結晶性を助長する工程と、  
を有する半導体装置作製方法。

【請求項 17】 請求項 16 において、無極性溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム、エーテルから選ばれた少なくとも一つが用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項 18】 請求項 16 において、触媒元素としてニッケルを用い、該ニッケルはニッケル化合物として用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項 19】 請求項 18 において、ニッケル化合物としてニッケルアセチルアセトネート、4-シクロヘキシル酪酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、2-エチルヘキサン酸ニッケルから選ばれた少なくとも 1 種

類が用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項 2 0】非晶質珪素膜上に該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体を溶解あるいは分散させた溶液に界面活性剤を混合し塗布する工程と、前記非晶質珪素膜を加熱処理することにより結晶化させる工程と、

該工程の後にレーザー光または強光を照射し、前記珪素膜の結晶性を助長する工程と、  
を有する半導体装置作製方法。

【請求項 2 1】結晶性を有する珪素膜を利用して活性領域が絶縁表面を有する基板上に構成された半導体装置であって、

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して該珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を溶媒に解かして選択的に保持させ、加熱処理を施すことにより前記保持させた領域からその周辺領域へと結晶成長が行われ、かつレーザー光または強光の照射によりその結晶性が助長されたものであることを特徴とする半導体装置。

【請求項 2 2】結晶性を有する珪素膜を利用して活性領域が絶縁表面を有する基板上に構成された半導体装置であって、

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して該珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含む化合物を選択的に保持させ、加熱処理を施すことにより前記保持させた領域からその周辺領域へと結晶成長が行われ、さらにレーザー光または強光の照射によりその結晶性が助長されたものであることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明は結晶性を有する半導体を用いた半導体装置およびその作製方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】薄膜半導体を用いた薄膜トランジスタ（以下 T F T 等）が知られている。この T F T は、基板上に薄膜半導体を形成し、この薄膜半導体を用いて構成されるものである。この T F T は、各種集積回路に利用されているが、特に電気光学装置特にアクティブマトリックス型の液晶表示装置の各画素の設けられたスイッチング素子、周辺回路部分に形成されるドライバ素子として注目されている。

【 0 0 0 3 】 T F T に利用される薄膜半導体としては、非晶質珪素膜を用いることが簡便であるが、その電気的特性が低いという問題がある。 T F T の特性向上を得るためには、結晶性を有するシリコン薄膜を利用するばよい。結晶性を有するシリコン膜は、多結晶シリコン、ポリシリコン、微結晶シリコン等と称されている。この結晶性を有するシリコン膜を得るためには、まず非晶質珪素膜を形成し、しかる後に加熱によって結晶化されればよい。

【 0 0 0 4 】しかしながら、加熱による結晶化は、加熱

温度が 6 0 0 ℃以上の温度で 1 0 時間以上の時間を掛けることが必要であり、基板としてガラス基板を用いることが困難であるという問題がある。例えばアクティブ型の液晶表示装置に用いられるコーニング 7 0 5 9 ガラスはガラス歪点が 5 9 3 ℃であり、基板の面積化を考慮した場合、 6 0 0 ℃以上の加熱には問題がある。

【 0 0 0 5 】【発明の背景】本発明者らの研究によれば、非晶質珪素膜の表面にニッケルやパラジウム、さらには鉛等の元素を微量に堆積させ、しかる後に加熱することで、 5 5 0 ℃、 4 時間程度の処理時間で結晶化を行なえることが判明している。

【 0 0 0 6 】上記のような微量な元素（結晶化を助長する触媒元素）を導入するには、プラズマ処理や蒸着、さらにはイオン注入を利用すればよい。プラズマ処理とは、平行平板型あるいは陽光柱型のプラズマ C V D 装置において、電極として触媒元素を含んだ材料を用い、窒素または水素等の雰囲気中でプラズマを生じさせることによって非晶質珪素膜に触媒元素の添加を行なう方法である。

【 0 0 0 7 】しかしながら、上記のような元素が半導体中に多量に存在していることは、これら半導体を用いた装置の信頼性や電氣的安定性を阻害するものであり好ましいことではない。

【 0 0 0 8 】即ち、上記のニッケル等の結晶化を助長する元素（本明細書では、結晶化を助長する元素を触媒元素という）は、非晶質珪素を結晶化させる際には必要であるが、結晶化した珪素中には極力含まれないようにすることが望ましい。この目的を達成するには、触媒元素として結晶性珪素中で不活性な傾向が強いものを選ぶと同時に、結晶化に必要な触媒元素の量を極力少なくし、最低限の量で結晶化を行なう必要がある。そしてそのためには、上記触媒元素の添加量を精密に制御して導入する必要がある。

【 0 0 0 9 】また、ニッケルを触媒元素とした場合、非晶質珪素膜を成膜し、ニッケル添加をプラズマ処理法によって行ない結晶性珪素膜を作製し、その結晶化過程等を詳細に検討したところ以下の事項が判明した。

（ 1 ）プラズマ処理によってニッケルを非晶質珪素膜上に導入した場合、熱処理を行なう以前に既に、ニッケルは非晶質珪素膜中のかなりの深さの部分まで侵入している。

（ 2 ）結晶の初期核発生は、ニッケルを導入した表面から発生している。

（ 3 ）蒸着法でニッケルを非晶質珪素膜上に成膜した場合であっても、プラズマ処理を行なった場合と同様に結晶化が起こる。

【 0 0 1 0 】上記事項から、プラズマ処理によって導入されたニッケルが全て効果的に機能していないということが結論される。即ち、多量のニッケルが導入されても十分に機能していないニッケルが存在していると考えら

れる。このことから、ニッケルと珪素が接している点(面)が低温結晶化の際に機能していると考えられる。そして、可能な限りニッケルは微細に原子状に分散していることが必要であることが結論される。即ち、「必要なのは非晶質珪素膜の表面近傍に低温結晶化が可能な範囲内で可能な限り低濃度のニッケルが原子状で分散して導入されればよい」ということが結論される。

【0011】非晶質珪素膜の表面近傍のみに極微量のニッケルを導入する方法、言い換えるならば、非晶質珪素膜の表面近傍のみ結晶化を助長する触媒元素を極微量導入する方法としては、蒸着法を挙げることができるが、蒸着法は制御性が悪く、触媒元素の導入量を厳密に制御することが困難であるという問題がある。

【0012】また、触媒元素の導入量は極力少ないことが必要とされるが、この場合、結晶性が不純物となる問題が生じる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、触媒元素を用いた600℃以下の熱処理による結晶性を有する薄膜珪素半導体の作製において、

(1) 触媒元素の量を制御して導入し、その量を最小限の量とする。

(2) 生産性の高い方法とする。

(3) 熱処理で得られる結晶性よりさらに高い結晶性を得る。

といった要求を満たすことを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を満足するために以下の手段を用いて結晶性を有した珪素膜を得る。非晶質珪素膜に接して該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を保持させ、前記非晶質珪素膜に前記触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物が接した状態において、加熱処理を施し、前記非晶質珪素膜を一部または全部を結晶化させる。そして、レーザー光または強光を照射することによりさらに結晶化を助長する。こうして極めて結晶性の良好な結晶性珪素膜を得る。

【0015】結晶化を助長する触媒元素の導入方法としては、触媒元素を含む溶液を非晶質珪素膜表面に塗布することによる方法が有用である。

【0016】特に本発明においては、非晶質珪素膜の表面に接して触媒元素が導入されることが特徴である。このことは、触媒元素の量を制御する上で極めて重要である。

【0017】触媒元素が導入されるのは、非晶質珪素膜の上面であっても下面であってもよい。非晶質珪素膜の上面に触媒元素を導入するのであれば、非晶質珪素膜を形成した後、触媒元素を含有した溶液を非晶質珪素膜上に塗布すればよいし、非晶質珪素膜の下面に触媒元素を導入するのであれば、非晶質珪素膜を形成する前に下

地表面に触媒元素を含有した溶液を塗布し、下地表面に接して触媒元素を保持する状態とすればよい。

【0018】また発明は、結晶化された結晶性珪素膜を用いて半導体装置のPN、PI、NIその他の電気的接合を少なくとも1つ有する活性領域を構成することを特徴とする。半導体装置としては、薄膜トランジスタ(TFT)、ダイオード、光センサを用いることができる。

【0019】本発明の構成を採用することによって以下に示すような基本的な有意性を得ることができる。

(a) 溶液中における触媒元素濃度は、予め厳密に制御し結晶性をより高めかつその元素の量をより少なくすることが可能である。

(b) 溶液と非晶質珪素膜の表面とが接触していれば、触媒元素の非晶質珪素への導入量は、溶液中における触媒元素の濃度によって決まる。

(c) 非晶質珪素膜の表面に吸着する触媒元素が主に結晶化に寄与することとなるので、必要最小限度の濃度で触媒元素を導入できる。

(d) 高温プロセスを必要としないで、結晶性の良好な結晶性珪素膜を得ることができる。

【0020】非晶質珪素膜上に結晶化を助長する元素を含有させた溶液を塗布する方法としては、溶液として水溶液、有機溶媒溶液等を用いることができる。ここで含有とは、化合物として含ませるという意味と、単に分散させることにより含ませるという意味との両方を含む。

【0021】触媒元素を含む溶媒としては、極性溶媒である水、アルコール、酸、アンモニアから選ばれたものを用いることができる。

【0022】触媒としてニッケルを用い、このニッケルを極性溶媒に含ませる場合、ニッケルはニッケル化合物として導入される。このニッケル化合物としては、代表的には臭化ニッケル、酢酸ニッケル、蓚酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、沃化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、蟻酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、4-シクロヘキシル酪酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケルから選ばれたものが用いられる。

【0023】また触媒元素を含む溶媒として、無極性溶媒であるベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム、エーテルから選ばれたものを用いることができる。

【0024】この場合はニッケルはニッケル化合物として導入される。このニッケル化合物としては代表的には、ニッケルアセチルアセトネート、2-エチルヘキサン酸ニッケルから選ばれたものを用いることができる。

【0025】また触媒元素を含有させた溶液に界面活性剤を添加することもある。これは、被塗布面に対する密着性を高め吸着性を制御するためである。この界面活性剤は予め被塗布面上に塗布するのでもよい。

【0026】触媒元素としてニッケル単体を用いる場合

には、酸に溶かして溶液とする必要がある。

【 0 0 2 7 】 以上述べたのは、触媒元素であるニッケルが完全に溶解した溶液を用いる例であるが、ニッケルが完全に溶解していなくとも、ニッケル単体あるいはニッケルの化合物からなる粉末が分散媒中に均一に分散したエマルジョンの如き材料を用いてもよい。または酸化膜形成用の溶液を用いるのもよい。このような溶液としては、東京応化工業株式会社の O C D (Ohka Diffusion Source) を用いることができる。この O C D 溶液を用いれば、被形成面上に塗布し、200℃程度でバークすることで、簡単に酸化珪素膜を形成できる。また不純物を添加することも自由であるので、本発明に利用することができる。

【 0 0 2 8 】 なおこれらのことは、触媒元素としてニッケル以外の材料を用いた場合であっても同様である。

【 0 0 2 9 】 結晶化を助長する触媒元素としてニッケルを用い、このニッケルを含有させる溶液溶媒として水の如き極性溶媒を用いた場合において、非晶質珪素膜にこれら溶液を直接塗布すると、溶液が弾かれてしまうことがある。この場合は、100Å以下の薄い酸化膜をまず形成し、その上に触媒元素を含有させた溶液を塗布することで、均一に溶液を塗布することができる。また、界面活性剤の如き材料を溶液中に添加する方法により濡れを改善する方法も有効である。

【 0 0 3 0 】 また、溶液として 2-エチルヘキサン酸ニッケルのトルエン溶液の如き無極性溶媒を用いることで、非晶質珪素膜表面に直接塗布することができる。この場合にはレジスト塗布の際に使用されている密着剤の如き材料を予め塗布することは有効である。しかし塗布量が多過ぎる場合には逆に非晶質珪素中への触媒元素の添加を妨害してしまうために注意が必要である。

【 0 0 3 1 】 溶液に含ませる触媒元素の量は、その溶液の種類にも依存するが、概略の傾向としてはニッケル量として溶液に対して 200ppm~1ppm、好ましくは 50ppm~1ppm (重量換算) とすることが望ましい。これは、結晶化終了後における膜中のニッケル濃度や耐フッ酸性に鑑みて決められる値である。

【 0 0 3 2 】 加熱処理の後に行なうレーザー光の照射を行なうことによって、加熱処理によって結晶化された珪素膜の結晶性をさらに高くすることができる。また、加熱処理によって部分的に結晶化を生じせしめた場合には、レーザー光の照射によってその部分からさらに結晶成長を行なわせ、より結晶性の高い状態を実現することができる。

【 0 0 3 3 】 例えば、触媒元素の導入料が少ない場合、結晶化は微小な点々とした領域において発生する。この状態は、全体として見れば結晶性を有する成分と非晶質の成分とが混在する状態ということもできる。ここでレーザー光を照射することによって、この結晶性を有する成分に存在する結晶核から結晶成長を行なわすことがで

き、結晶性の高い珪素膜を得ることができる。即ち、小さな結晶粒を大きな結晶粒へと成長させることができる。このように、レーザー光の照射による結晶性の助長の効果は、結晶化が不完全な珪素膜の場合に特に顕著となる。

【 0 0 3 4 】 またレーザー光の照射の代わりに、強光特に赤外光を照射する方法を採用してもよい。赤外光はガラスには吸収されにくく、珪素薄膜に吸収されやすいので、ガラス基板上に形成された珪素薄膜を選択的に加熱することができ有用である。この赤外光を用いる方法は、ラピッド・サーマス・アニール (R T A) またはラピッド・サーマル・プロセス (R T P) と呼ばれる。

【 0 0 3 5 】 また、触媒元素を含んだ溶液を選択的に塗布することにより、結晶成長を選択的に行なうことができる。特にこの場合、溶液が塗布されなかった領域に向かって、溶液が塗布された領域から珪素膜の面に概略平行な方向に結晶成長を行なわすことができる。この珪素膜の面に概略平行な方向に結晶成長が行なわれた領域を本明細書中においては横方向に結晶成長した領域ということとする。

【 0 0 3 6 】 またこの横方向に結晶成長が行なわれた領域は、触媒元素の濃度が低いことが確かめられている。半導体装置の活性層領域として、結晶性珪素膜を利用することは有用であるが、活性層領域中における不純物の濃度は一般に低い方が好ましい。従って、上記横方向に結晶成長が行なわれた領域を用いて半導体装置の活性層領域を形成することはデバイス作製上有用である。

【 0 0 3 7 】 本発明においては、触媒元素としてニッケルを用いた場合に最も顕著な効果を得ることができるが、その他利用できる触媒元素の種類としては、好ましくは Ni、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、Pd、P、As、Sb を利用することができる。また、VI II 族元素、IIIb、IVb、Vb 元素から選ばれた一種または複数種類の元素を利用することもできる。

【 0 0 3 8 】 また、触媒元素の導入方法は、水溶液やアルコール等の溶液を用いることに限定されるものではなく、触媒元素を含んだ物質を広く用いることができる。例えば、触媒元素を含んだ金属化合物や酸化物を用いることができる。

【 0 0 3 9 】

【実施例】 【実施例 1】 本実施例では、結晶化を助長する触媒元素を水溶液に含有させて、非晶質珪素膜上に塗布し、しかる後に加熱により結晶化させ、さらにレーザー光の照射により結晶性を高める例である。

【 0 0 4 0 】 図 1 を用いて、触媒元素 (ここではニッケルを用いる) を導入するところまでを説明する。本実施例においては、基板としてコーニング 7059 ガラスを用いる。またその大きさは 100mm×100mm とする。

【 0 0 4 1 】 まず、非晶質珪素膜をプラズマ C V D 法や

LPCVD法によってアモルファス状のシリコン膜を1000~1500Å形成する。ここでは、プラズマCVD法によって非晶質珪素膜12を1000Åの厚さに成膜する。(図1(A))

【0042】そして、汚れ及び自然酸化膜を取り除くためにフッ酸処理を行い、その後酸化膜13を10~50Åに成膜する。汚れが無視できる場合には、酸化膜13の代わりに自然酸化膜をそのまま用いれば良い。

【0043】なお、この酸化膜13は極薄のため正確な膜厚は不明であるが、20Å程度であると考えられる。ここでは酸素雰囲気中でのUV光の照射により酸化膜13を成膜する。成膜条件は、酸素雰囲気中においてUVを5分間照射することによって行なった。この酸化膜13の成膜方法としては、熱酸化法を用いるのもよい。また過酸化水素による処理によるものでもよい。

【0044】この酸化膜13は、後のニッケルを含んだ酢酸塩溶液を塗布する工程で、非晶質珪素膜の表面全体に酢酸塩溶液を行き渡らせるため、即ち濡れ性の改善の為のものである。例えば、非晶質珪素膜の表面に直接酢酸塩溶液を塗布した場合、非晶質珪素が酢酸塩溶液を弾いてしまうので、非晶質珪素膜の表面全体にニッケルを導入することができない。即ち、均一な結晶化を行うことができない。

【0045】つぎに、酢酸塩溶液中にニッケルを添加した酢酸塩溶液を作る。ニッケルの濃度は25ppmとする。そしてこの酢酸塩溶液を非晶質珪素膜12上の酸化膜13の表面に2ml滴下し、この状態を5分間保持する。そしてスピナーを用いてスピンドライ(2000rpm、60秒)を行う。(図1(C)、(D))

【0046】酢酸溶液中におけるニッケルの濃度は、1ppm以上好ましくは10ppm以上であれば実用になる。また、溶液として2-エチルヘキサン酸ニッケルのトルエン溶液の如き無極性溶媒を用いる場合、酸化膜13は不要であり、直接非晶質珪素膜上に触媒元素を導入することができる。

【0047】このニッケル溶液の塗布工程を、1回~複数回行なうことにより、スピンドライ後の非晶質珪素膜12の表面に数Å~数百Åの平均の膜厚を有するニッケルを含む層を形成することができる。この場合、この層のニッケルがその後の加熱工程において、非晶質珪素膜に拡散し、結晶化を助長する触媒として作用する。なお、この層というのは、完全な膜になっているとは限らない。

【0048】上記溶液の塗布の後、1分間その状態を保持させる。この保持させる時間によっても、最終的に珪素膜12中に含まれるニッケルの濃度を制御することができるが、最も大きな制御因子は溶液の濃度である。

【0049】そして、加熱炉において、酸素雰囲気中において550度、4時間の加熱処理を行う。この結果、基板11上に形成された結晶性を有する珪素薄膜12を

得ることができる。

【0050】上記の加熱処理は450度以上の温度で行うことができるが、温度が低いと加熱時間を長くしなければならず、生産効率が低下する。また、550度以上とすると基板として用いるガラス基板の耐熱性の問題が表面化してしまう。

【0051】本実施例においては、非晶質珪素膜上に触媒元素を導入する方法を示したが、非晶質珪素膜下に触媒元素を導入する方法を採用してもよい。この場合は、非晶質珪素膜の成膜前に触媒元素を含有した溶液を用いて、下地膜上に触媒元素を導入すればよい。

【0052】加熱処理に処理により結晶性を有する珪素膜12を得たら、KrFエキシマレーザ(波長248nm、パルス幅30nsec)を酸素雰囲気中において2000~350mJ/cm<sup>2</sup>のパワー密度で数ショット照射し、珪素膜12の結晶性をさらに向上させる。この工程は、前述した赤外光の照射によってもよい。

【0053】〔実施例2〕本実施例は、実施例1に示す作製方法において、1200Åの酸化珪素膜を選択的に設け、この酸化珪素膜をマスクとして選択的にニッケルを導入する例である。

【0054】図2に本実施例における作製工程の概略を示す。まず、ガラス基板(コーニング7059、10cm角)上にマスクとなる酸化珪素膜21を1000Å以上、ここでは1200Åの厚さに成膜する。この酸化珪素膜21の膜厚については、発明者等の実験によると500Åでも問題がないことを確認しており、膜質が緻密であれば更に薄くても良いと思われる。

【0055】そして通常のフォトリソパターニング工程によって、必要とするパターンに酸化珪素膜21をパターニングする。そして、酸素雰囲気中における紫外線の照射で薄い酸化珪素膜20を成膜する。この酸化珪素膜20の作製は、酸素雰囲気中でUV光を5分間照射することによって行なわれる。なおこの酸化珪素膜20の厚さは20~50Å程度と考えられる(図2(A))。尚、この濡れ性を改善するための酸化珪素膜については、溶液とパターンのサイズが合致した場合には、マスクの酸化珪素膜の親水性のみによっても丁度よく添加される場合がある。しかしながらこの様な例は特殊であり、一般的には酸化珪素膜20を使用したほうが安全である。

【0056】この状態において、実施例1と同様に100ppmのニッケルを含有した酢酸塩溶液を5ml滴下(10cm角基板の場合)する。またこの際、スピナーで50rpmで10秒のスピンコートを行い、基板表面全体に均一な水膜を形成させる。さらにこの状態で、5分間保持した後スピナーを用いて2000rpm、60秒のスピンドライを行う。なおこの保持は、スピナー上において0~150rpmの回転をさせながら行なってもよい。(図2(B))

【0057】そして550度(酸素雰囲気)、4時間の



加熱処理を施すことにより、非晶質珪素膜12の結晶化を行う。この際、ニッケルが導入された部分22の領域から23で示されるように、ニッケルが導入されなかった領域へと横方向に結晶成長が行われる。図2(C)において、24がニッケルが直接導入され結晶化が行われた領域であり、25が横方向に結晶化が行われた領域である。なお25の領域は、概略〈111〉軸方向に結晶成長が行われていることが確認されている。

【0058】上記加熱処理による結晶化工程の後、XeC1レーザー（波長308nm）を用いて珪素膜12の結晶性をさらに向上させる。この工程によって、横方向に結晶成長した領域25の結晶性を大きく高めることができる。

【0059】また上記レーザー光の照射工程において、基板またはレーザー光の被照射面を加熱することは有効である。加熱の温度は200℃～450℃程度で行なうことが好ましい。

【0060】本実施例において、溶液濃度、保持時間を変化させることにより、ニッケルが直接導入された領域におけるニッケルの濃度を $1 \times 10^{14} \text{ atoms cm}^{-2} \sim 1 \times 10^{19} \text{ atoms cm}^{-2}$ の範囲で制御可能であり、同様に横成長領域の濃度をそれ以下に制御することが可能である。

【0061】本実施例で示したような方法によって形成された結晶珪素膜は、耐フッ酸性が良好であるという特徴がある。本発明者らによる知見によれば、ニッケルをプラズマ処理で導入し、結晶化させた結晶性珪素膜は、耐フッ酸性が低い。

【0062】例えば、結晶性珪素膜上にゲイト絶縁膜や層間絶縁膜として機能する酸化珪素膜を形成し、しかる後に電極の形成のために穴開け工程を経て、電極を形成をする作業が必要とされる場合がある。このような場合、酸化珪素膜をバッファフッ酸によって除去する工程が普通採用される。しかしながら、結晶性珪素膜の耐フッ酸性が低い場合、酸化珪素膜のみを取り除くことは困難であり、結晶性珪素膜をもエッチングしてしまうという問題がある。

【0063】しかしながら、結晶性珪素膜が耐フッ酸性を有している場合、酸化珪素膜と結晶性珪素膜のエッチングレートの違い（選択比）を大きくとることができるので、酸化珪素膜のみを選択的に除去でき、作製工程上極めて有意なものとなる。

【0064】以上述べたように、横方向に結晶が成長した領域は触媒元素の濃度が小さく、しかも結晶性が良好であるので、この領域を半導体装置の活性領域として用いることは有用である。例えば、薄膜トランジスタのチャネル形成領域として利用することは極めて有用である。

【0065】〔実施例3〕本実施例は、本発明の方法を利用して作製した結晶性珪素膜を用いて、TFTを得る

例である。本実施例のTFTは、アクティブマトリックス型の液晶表示装置のドライバー回路や画素部分に用いることができる。なお、TFTの応用範囲としては、液晶表示装置のみではなく、一般に言われる薄膜集積回路に利用できることはいうまでもない。

【0066】図3に本実施例の作製工程の概要を示す。まずガラス基板上に下地の酸化珪素膜（図示せず）を2000Åの厚さに成膜する。この酸化珪素膜は、ガラス基板からの不純物の拡散を防ぐために設けられる。

【0067】そして、非晶質珪素膜を実施例1と同様な方法で500Åの厚さに成膜する。そして、自然酸化膜を取り除くためのフッ酸処理の後、薄い酸化膜を20Å程度の厚さに酸素雰囲気でのUV光の照射によって成膜する。この薄い酸化膜の作製方法は、過水処理や熱酸化による方法でもよい。

【0068】そして10ppmのニッケルを含有した酢酸塩溶液を塗布し、5分間保持し、スピナーを用いてスピンドライを行う。その後バッファフッ酸によって酸化珪素膜20と21を取り除き、550度、4時間の加熱によって、珪素膜を結晶化させる。（ここまでは実施例1に示した作製方法と同じ）

【0069】上記加熱処理を行うことによって、非晶質成分と結晶成分とが混在した珪素膜を得られる。この結晶成分には結晶核が存在している領域である。さらにKrFエキシマレーザー光を200～300mJで照射することにより、珪素膜の結晶性を助長させる。このレーザー光の照射工程においては、基板を400℃程度に加熱する。この工程によって、結晶成分に存在している結晶核を核として結晶成長が行なわれる。

【0070】次に、結晶化した珪素膜をパターニングして、島状の領域104を形成する。この島状の領域104はTFTの活性層を構成する。そして、厚さ200～1500Å、ここでは1000Åの酸化珪素105を形成する。この酸化珪素膜はゲイト絶縁膜としても機能する。（図3（A））

【0071】上記酸化珪素膜105の作製には注意が必要である。ここでは、TEOSを原料とし、酸素とともに基板温度150～600℃、好ましくは300～450℃で、RFプラズマCVD法で分解・堆積した。TEOSと酸素の圧力比は1：1～1：3、また、圧力は0.05～0.5torr、RFパワーは100～250Wとした。あるいはTEOSを原料としてオゾンガスとともに減圧CVD法もしくは常圧CVD法によって、基板温度を350～600℃、好ましくは400～550℃として形成した。成膜後、酸素もしくはオゾンの雰囲気中で400～600℃で30～60分アニールした。

【0072】この状態でKrFエキシマレーザー（波長248nm、パルス幅20nsec）あるいはそれと同等な強光を照射することで、シリコン領域104の結晶化を助長させてもよい。特に、赤外光を用いたRTA

(ラビットサーマルアニール)は、ガラス基板を加熱せずに、珪素のみを選択的に加熱することができ、しかも珪素と酸化珪素膜との界面における界面準位を減少させることができるので、絶縁ゲイト型電界効果半導体装置の作製においては有用である。

【0073】その後、厚さ2000Å～1μmのアルミニウム膜を電子ビーム蒸着法によって形成して、これをパターニングし、ゲイト電極106を形成する。アルミニウムにはスカンジウム(Sc)を0.15～0.2重量%ドーピングしておいてもよい。次に基板をpH≒7、1～3%の酒石酸のエチレングリコール溶液に浸し、白金を陰極、このアルミニウムのゲイト電極を陽極として、陽極酸化を行う。陽極酸化は、最初一定電流で220Vまで電圧を上げ、その状態で1時間保持して終了させる。本実施例では定電流状態では、電圧の上昇速度は2～5V/分が適当である。このようにして、厚さ1500～3500Å、例えば、2000Åの陽極酸化物109を形成する。(図3(B))

【0074】その後、イオンドーピング法(プラズマドーピング法ともいう)によって、各TFTの島状シリコン膜中に、ゲイト電極部をマスクとして自己整合的に不純物(燐)を注入した。ドーピングガスとしてはフォスフィン(PH<sub>3</sub>)を用いた。ドーピング量は、1～4×10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>とする。

【0075】さらに、図3(C)に示すようにKrFエキシマーレーザー(波長248nm、パルス幅20ns)を照射して、上記不純物領域の導入によって結晶性の劣化した部分の結晶性を改善させる。レーザーのエネルギー密度は150～400mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは200～250mJ/cm<sup>2</sup>である。こうして、N型不純物(燐)領域108、109を形成する。これらの領域のシート抵抗は200～800Ω/□であった。

【0076】この工程において、レーザー光を用いる代わりに、フラッシュランプを使用して短時間に1000～1200℃(シリコンモニターの温度)まで上昇させ、試料を加熱する、いわゆるRTA(ラピッド・サーマル・アニール)(RTP、ラビット・サーマル・プロセスともいう)等のいわゆるレーザー光と同等の強光を用いてもよい。

【0077】その後、全面に層間絶縁物110として、TEOSを原料として、これと酸素とのプラズマCVD法、もしくはオゾンとの減圧CVD法あるいは常圧CVD法によって酸化珪素膜を厚さ3000Å形成する。基板温度は250～450℃、例えば、350℃とする。成膜後、表面の平坦性を得るため、この酸化珪素膜を機械的に研磨する。(図3(D))

【0078】そして、層間絶縁物110をエッチングして、図1(E)に示すようにTFTのソース/ドレインにコンタクトホールを形成し、クロムもしくは窒化チタンの配線112、113を形成する。

【0079】従来、プラズマ処理を用いてニッケルを導入した結晶性珪素膜は、酸化珪素膜に比較してバッファフッ酸に対する選択性が低いので、上記コンタクトホールの形成工程において、エッチングされてしまうことが多かった。

【0080】しかし、本実施例のように10ppmの低濃度で水溶液を用いてニッケルを導入した場合には、耐フッ酸性が高いので、上記コンタクトホールの形成が安定して再現性よく行なうことができる。

【0081】最後に、水素中で300～400℃で、1～2時間アニールして、シリコンの水素化を完了する。このようにして、TFTが完成する。そして、同時に作製した多数のTFTをマトリクス状に配列せしめてアクティブマトリクス型液晶表示装置として完成する。このTFTは、ソース/ドレイン領域108/109とチャネル形成領域114を有している。また115がNIの電気的接合部分となる。

【0082】本実施例の構成を採用した場合、活性層中に存在するニッケルの濃度は、3×10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>程度あるいはそれ以下の、1×10<sup>18</sup>atoms/cm<sup>3</sup>～3×10<sup>18</sup>atoms/cm<sup>3</sup>であると考えられる。

【0083】本実施例で作製されたTFTは、移動度がNチャネルで150cm<sup>2</sup>/Vs以上のものが得られている。またV<sub>th</sub>も小さく良好な特性を有していることが確認されている。さらに、移動度のバラツキも±10%以内であることが確認されている。このバラツキの少なさは、加熱処理により不完全な結晶化とレーザー光の照射による結晶性の助長とによる工程によるものと考えられる。レーザー光のみを利用した場合には、Nチャネル型で150cm<sup>2</sup>/Vs以上のものを容易に得ることができるが、バラツキが大きく、本実施例のような均一性を得ることができない。

【0084】〔実施例4〕本実施例においては、実施例2に示すようにニッケルを選択的に導入し、その部分から横方向(基板に平行な方向)に結晶成長した領域を用いて電子デバイスを形成する例を示す。このような構成を採用した場合、デバイスの活性層領域におけるニッケル濃度をさらに低くすることができ、デバイスの電気的安定性や信頼性の上から極めて好ましい構成とすることができる。

【0085】図4に本実施例の作製工程を示す。まず、基板201を洗浄し、TEOS(テトラ・エトキシ・シラン)と酸素を原料ガスとしてプラズマCVD法によって厚さ2000Åの酸化珪素の下地膜202を形成する。そして、プラズマCVD法によって、厚さ500～1500Å、例えば1000Åの真性(I型)の非晶質珪素膜203を成膜する。次に連続的に厚さ500～2000Å、例えば1000Åの酸化珪素膜205をプラズマCVD法によって成膜する。そして、酸化珪素膜205を選択的にエッチングして、非晶質珪素の露出した

領域 206 を形成する。

【0086】そして実施例 2 に示した方法により結晶化を助長する触媒元素であるニッケル元素を含んだ溶液（ここでは酢酸塩溶液）塗布する。酢酸溶液中におけるニッケルの濃度は 100 ppm である。その他、詳細な工程順序や条件は実施例 2 で示したものと同一である。この工程は、実施例 3 または実施例 4 に示した方法によるものであってもよい。

【0087】この後、窒素雰囲気下で 500～620℃、例えば 550℃、4 時間の加熱アニールを行い、珪素膜 203 の結晶化を行う。結晶化は、ニッケルと珪素膜が接触した領域 206 を出発点として、矢印で示されるように基板に対して平行な方向に結晶成長が進行する。図においては領域 204 はニッケルが直接導入されて結晶化した部分、領域 203 は横方向に結晶化した部分を示す。この 203 で示される横方向への結晶は、2.5 μm 程度である。またその結晶成長方向は概略〈111〉軸方向であることが確認されている。（図 4（A））

【0088】上記加熱処理による結晶化工程の後にさらに赤外光の照射により珪素膜 203 の結晶性を助長させる。この工程は、波長 1.2 μm の赤外光を照射することによって行なう。この工程によって、数分間で高温加熱処理したものと同等の効果を得ることができる。

【0089】赤外線的光源としてはハロゲンランプを用いる。赤外光の強度は、モニターの単結晶シリコンウェハー上の温度が 900～1200℃の間にあるように調整する。具体的には、シリコンウェハーに埋め込んだ熱電対の温度をモニターして、これを赤外線的光源にフィードバックさせる。本実施例では、昇温は、一定で速度は 50～200℃/秒、降温は自然冷却で 20～100℃とする。この赤外光照射は、珪素膜を選択的に加熱することになるので、ガラス基板への加熱を最小限に抑えることができる。

【0090】次に、酸化珪素膜 205 を除去する。この際、領域 206 の表面に形成される酸化膜も同時に除去する。そして、珪素膜 204 をパターニング後、ドライエッチングして、島状の活性層領域 208 を形成する。この際、図 4（A）で 206 で示された領域は、ニッケルが直接導入された領域であり、ニッケルが高濃度に存在する領域である。また、結晶成長の先端にも、やはりニッケルが高濃度に存在することが確認されている。これらの領域では、その中間の領域に比較してニッケルの濃度が高いことが判明している。したがって、本実施例においては、活性層 208 において、これらのニッケル濃度の高い領域がチャンネル形成領域と重ならないようにした。

【0091】その後、100 体積%の水蒸気を含む 10 気圧、500～600℃の、代表的には 550℃の雰囲気中において、1 時間放置することによって、活性層

（珪素膜）208 の表面を酸化させ、酸化珪素膜 209 を形成する。酸化珪素膜の厚さは 1000 Å とする。熱酸化によって酸化珪素膜 209 を形成したのち、基板を、アンモニア雰囲気（1 気圧、100%）、400℃に保持させる。そして、この状態で基板に対して、波長 0.6～4 μm、例えば、0.8～1.4 μm にピークをもつ赤外光を 30～180 秒照射し、酸化珪素膜 209 に対して窒化処理を施す。なおこの際、雰囲気中に 0.1～10% の HCl を混入してもよい。（図 4（B））

【0092】引き続いて、スパッタリング法によって、厚さ 3000～8000 Å、例えば 6000 Å のアルミニウム（0.01～0.2% のスカンジウムを含む）を成膜する。そして、アルミニウム膜をパターニングして、ゲート電極 210 を形成する。（図 2（C））

【0093】さらに、このアルミニウムの電極の表面を陽極酸化して、表面に酸化層 211 を形成する。この陽極酸化は、酒石酸が 1～5% 含まれたエチレングリコール溶液で行う。得られる酸化層 211 の厚さは 2000 Å である。なお、この酸化層 211 は、後のイオンドーピング工程において、オフセットゲート領域を形成する厚さとなるので、オフセットゲート領域の長さを上記陽極酸化工程で決めることができる。（図 4（D））

【0094】次に、イオンドーピング法（プラズマドーピング法とも言う）によって、活性層領域（ソース/ドレイン、チャンネルを構成する）にゲート電極部、すなわちゲート電極 210 とその周囲の酸化層 211 をマスクとして、自己整合的に N 導電型を付与する不純物（ここでは燐）を添加する。ドーピングガスとして、フォスフィン（PH<sub>3</sub>）を用い、加速電圧を 60～90 kV、例えば 80 kV とする。ドーピング量は  $1 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、例えば、 $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  とする。この結果、N 型の不純物領域 212 と 213 を形成することができる。図からも明らかなように不純物領域とゲート電極とは距離 x だけ離れたオフセット状態となる。このようなオフセット状態は、特にゲート電極に逆電圧（N チャンネル TFT の場合はマイナス）を印加した際のリーク電流（オフ電流ともいう）を低減する上で有効である。特に、本実施例のようにアクティブマトリクス画素を制御する TFT においては良好な画像を得るために画素電極に蓄積された電荷が逃げないようにリーク電流が低いことが望まれるので、オフセットを設けることは有効である。

【0095】その後、レーザー光の照射によってアニールを行う。レーザー光としては、KrF エキシマレーザー（波長 248 nm、パルス幅 20 nsec）を用いるが、他のレーザーであってもよい。レーザー光の照射条件は、エネルギー密度が 200～400 mJ/cm<sup>2</sup>、例えば 250 mJ/cm<sup>2</sup> とし、一か所につき 2～10 ショット、例えば 2 ショット照射した。このレーザー光

の照射時に基板を200~450℃程度に加熱することによって、効果を増大せしめてもよい。(図4(E))

【0096】続いて、厚さ6000Åの酸化珪素膜214を層間絶縁物としてプラズマCVD法によって形成する。さらに、スピンコーティング法によって透明なポリイミド膜215を形成し、表面を平坦化する。

【0097】そして、層間絶縁物214、215にコンタクトホールを形成して、金属材料、例えば、窒化チタンとアルミニウムの多層膜によってTFTの電極・配線217、218を形成する。最後に、1気圧の水素雰囲気

で350℃、30分のアニールを行い、TFTを有するアクティブマトリクスの画素回路を完成する。(図4(F))

【0098】本実施例で作製したTFTは高移動度を得ることができるので、アクティブマトリックス型の液晶表示装置のドライバー回路に利用することができる。

【0099】〔実施例5〕図5に本実施例の作製工程の断面図を示す。まず、基板(コーニング7059)501上にスパッタリング法によって厚さ2000Åの酸化珪素の下地膜502を形成する。基板は、下地膜の成膜の前もしくは後に、歪み温度よりも高い温度でアニールをおこなった後、0.1~1.0℃/分で歪み温度以下まで徐冷すると、その後の温度上昇を伴う工程(本発明の熱酸化工程およびその後の熱アニール工程を含む)での基板の収縮が少なく、マスク合わせが用意となる。コーニング7059基板では、620~660℃で1~4時間アニールした後、0.03~1.0℃/分、好ましくは、0.1~0.3℃/分で徐冷し、400~500℃まで温度が低下した段階で取り出すとよい。

【0100】次に、プラズマCVD法によって、厚さ500~1500Å、例えば1000Åの真性(I型)の非晶質珪素膜を成膜する。そして、実施例1で示した方法により非晶質珪素膜の表面に結晶化を助長する触媒元素としてニッケルを導入する。そして窒素雰囲気(大気圧)、550℃、4時間アニールして結晶化させる。さらにKrFエキシマレーザーを照射し、さらに結晶化を助長させる。そして、珪素膜を10~1000μm角の大きさにパターニングして、島状の珪素膜(TFTの活性層)503を形成する。(図5(A))

【0101】その後、70~90%の水蒸気を含む1気圧、500~750℃、代表的には600℃の酸素雰囲気

10

る。酸化珪素膜の厚さは酸化される珪素膜の2倍であるので、1000Åの厚さの珪素膜を酸化して、厚さ1000Åの酸化珪素膜を得た場合には、残った珪素膜の厚さは500Åということになる。

【0102】一般に酸化珪素膜(ゲイト絶縁膜)と活性層は薄ければ薄いほど移動度の向上、オフ電流の減少という良好な特性が得られる。一方、初期の非晶質珪素膜の結晶化はその膜厚が大きいほど結晶化させやすい。したがって、従来は、活性層の厚さに関して、特性とプロセスの面で矛盾が存在していた。本発明はこの矛盾を初めて解決したものであり、すなわち、結晶化前には非晶質珪素膜を厚く形成し、良好な結晶性珪素膜を得る。そして、次にはこの珪素膜を酸化することによって珪素膜を薄くし、TFTとしての特性を向上させるものである。さらに、この熱酸化においては、再結合中心の存在しやすい非晶質成分、結晶粒界が酸化されやすく、結果的に活性層中の再結合中心を減少させるという特徴も有する。このため製品の歩留りが高まる。

20

【0103】熱酸化によって酸化珪素膜504を形成したのち、基板を一酸化二窒素雰囲気(1気圧、100%)、600℃で2時間アニールする。(図5(B))引き続き、減圧CVD法によって、厚さ3000~8000Å、例えば6000Åの多結晶珪素(0.01~0.2%の燐を含む)を成膜する。そして、珪素膜をパターニングして、ゲイト電極505を形成する。さらに、この珪素膜をマスクとして自己整合的に、イオンドーピング法(プラズマドーピング法とも言う)によって、活性層領域(ソース/ドレイン、チャネルを構成する)にN導電型を付与する不純物(ここでは燐)を添加する。ドーピングガスとして、フォスフィン(PH<sub>3</sub>)を用い、加速電圧を60~90kV、例えば80kVとする。ドーズ量は $1 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、例えば、 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ とする。この結果、N型の不純物領域506と507が形成される。

30

【0104】その後、レーザー光の照射によってアニール行う。レーザー光としては、KrFエキシマレーザー(波長248nm、パルス幅20nsec)を用いたが、他のレーザーであってもよい。レーザー光の照射条件は、エネルギー密度が200~400mJ/cm<sup>2</sup>、例えば250mJ/cm<sup>2</sup>とし、一か所につき2~10ショット、例えば2ショット照射する。このレーザー光の照射時に基板を200~450℃程度に加熱することによって、効果を増大せしめてもよい。(図6(C))

40

【0105】また、この工程は、近赤外光によるランプアニールによる方法でもよい。近赤外線は非晶質珪素よりも結晶化した珪素へは吸収されやすく、1000℃以上の熱アニールにも匹敵する効果的なアニールを行うことができる。その反面、ガラス基板(遠赤外光はガラス基板に吸収されるが、可視・近赤外光(波長0.5~4μm)は吸収されにくい)へは吸収されにくいので、ガ

50

ラス基板を高温に加熱することがなく、また短時間の処理ですむので、ガラス基板の縮みが問題となる工程においては最適な方法であるといえる。

【0106】続いて、厚さ6000Åの酸化珪素膜508を層間絶縁物としてプラズマCVD法によって形成する。この層間絶縁物としてはポリイミドを利用してもよい。さらにコンタクトホールを形成して、金属材料、例えば、窒化チタンとアルミニウムの多層膜によってTFTの電極・配線509、510を形成する。最後に、1気圧の水素雰囲気中で350℃、30分のアニールを行い、TFTを完成する。(図6(D))

【0107】上記に示す方法で得られたTFTの移動度は110~150cm<sup>2</sup>/Vs、S値は0.2~0.5V/桁であった。また、同様な方法によってソース/ドレインにホウ素をドーピングしたPチャネル型TFTも作製したところ、移動度は90~120cm<sup>2</sup>/Vs、S値は0.4~0.6V/桁であり、公知のPVD法やCVD法によってゲイト絶縁膜を形成した場合に比較して、移動度は2割以上高く、S値は20%以上も減少した。また、信頼性の面からも、本実施例で作製されたTFTは1000℃の高温熱酸化によって作製されたTFTにひけをとらない良好な結果を示した。

【0108】〔実施例6〕図6に本実施例の作製工程の断面図を示す。本実施例で示すTFTは、アクティブマトリックス型の液晶表示装置の画素部分に配置されるTFTに関する。

【0109】まず、基板(コーニング7059)51上に厚さ2000Åの酸化珪素の下地膜52を形成する。さらにプラズマCVD法により非晶質珪素膜を200~1500Å、ここでは800Åの真性(I型)の非晶質珪素膜を形成する。そして実施例1に示した方法により、触媒元素であるニッケルを導入し、さらに550℃、4時間の加熱処理を窒素雰囲気中で行なうことにより、結晶性珪素膜に変成する。そしてKrFエキシマレーザー光を照射することにより、この結晶性珪素膜の結晶性をさらに助長させる。そしてパターンニングを行なうことにより、結晶性シリコンの島状領域53を形成する。そしてさらに島状シリコン領域を覆って、厚さ1000Åの酸化珪素膜54を形成する。

【0110】引き続き、スパッタリング法によって、厚さ3000~8000Å、例えば6000Åのアルミニウム膜(0.1~0.3重量%のスカンジウムを含む)を堆積する。そして、アルミニウム膜の表面に厚さ100~400Åの薄い陽極酸化物を形成する。そして、このように処理したアルミニウム膜上に、スピントコート法によって厚さ1μm程度のフォトレジストを形成する。そして、公知のフォトリソグラフィ法によって、ゲイト電極55を形成する。ここでゲイト電極上には、フォトレジストのマスキング56が残存する。(図6(A))

【0111】次に、基板を10%シュウ酸水溶液に浸漬し、5~50V、例えば8Vの定電圧で10~500分、例えば200分陽極酸化をおこなうことによって、厚さ約5000Åの多孔質の陽極酸化物57をゲイト電極の側面に形成する。ゲイト電極の上にはマスク材56が存在していたので、陽極酸化はほとんど進行しない。(図6(B))

【0112】次に、マスク材を除去して、ゲイト電極上面を露出させ、3%酒石酸のエチレングリコール溶液(アンモニアで中性にpH調整したもの)中に基板を浸漬し、これに電流を流して、1~5V/分、例えば4V/分で電圧を100Vまで上昇させて、陽極酸化を行なう。この際には、ゲイト電極上面のみならず、ゲイト電極側面も陽極酸化されて、緻密な無孔質陽極酸化物58が厚さ1000Å形成される。この陽極酸化物の耐圧は50V以上である。(図6(C))

【0113】次に、ドライエッチング法によって、酸化珪素膜54をエッチングする。このエッチングにおいては、陽極酸化物37および38はエッチングされず、酸化珪素膜のみがエッチングされる。また、陽極酸化物の下の酸化珪素膜はエッチングされずにゲイト絶縁膜59として残る。(図6(D))

【0114】次に、燐酸、燐酸、酢酸、硝酸の混酸を用いて多孔質陽極酸化物57をエッチングし、無孔質陽極酸化物58を露出させる。そして、プラズマドーピング法によって、シリコン領域33にゲイト電極35および側面の多孔質陽極酸化物37をマスクとして不純物(燐)を注入する。ドーピングガスとして、フォスフィン(PH<sub>3</sub>)を用い、加速電圧を5~30kV、例えば10kVとする。ドーズ量は1×10<sup>14</sup>~8×10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>、例えば、2×10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>とする。

【0115】このドーピング工程においては、ゲイト絶縁膜59で被覆されていない領域60には高濃度の燐が注入されるが、ゲイト絶縁膜59で表面の覆われた領域61においては、ゲイト絶縁膜が障害となって、ドーピング量は少なく、本実施例では、領域60の0.1~5%の不純物しか注入されない。この結果、N型の高濃度不純物領域60および低濃度不純物領域61が形成される。(図6(E))

【0116】その後、上面からレーザー光を照射して、レーザーアニールをおこない、ドーピングされた不純物を活性化する。続いて、厚さ6000Åの酸化珪素膜62を層間絶縁物としてプラズマCVD法によって形成する。そして、画素電極となるITO電極64を形成する。さらにコンタクトホールを形成して、金属材料、例えば、窒化チタンとアルミニウムの多層膜によってTFTのソース領域、ドレイン領域の電極・配線63を形成する。最後に、1気圧の水素雰囲気中で350℃、30分のアニールをおこなった。以上の工程によって薄膜トランジスタが完成する。(図6(F))

【0117】本実施例では、いわゆる低濃度ドレイン (LDD) 構造と同じ構造を得ることができる。LDD 構造はホットキャリアによる劣化を抑制するうえで有効であることが示されているが、本実施例で作製した TFT でも同じ効果が得られる。しかしながら、公知の LDD を得るプロセスと比較すると、本実施例では 1 回のドーピング工程によって、LDD が得られることに特徴がある。また、本実施例では多孔質陽極酸化物 57 によって画定されたゲイト絶縁膜 59 を利用することによって高濃度不純物領域 60 が画定されていることに特徴がある。すなわち、最終的には多孔質陽極酸化物 57 によって、間接的に不純物領域が画定されるのである。そして、本実施例で明らかのように、LDD 領域の幅  $x$  は、実質的に多孔質陽極酸化物の幅によって決定される。

【0118】本実施例の作製方法を用いて、より高度な集積化を実行することができる。そして、その際には、TFT の必要とされる特性に応じてオフセット領域あるいは LDD 領域の幅  $x$  を変化させるとより都合がよい。特に、本実施例の構成を採用した場合、OFF 電流の低減を実現することができるので、画素電極における電荷保持を目的とした TFT には最適なものとなる。

【0119】図 7 には、1 枚のガラス基板上にディスプレイから、CPU、メモリーまで搭載した集積回路を用いた電気光学システムのブロック図を示す。ここで、入力ポートとは、外部から入力された信号を読み取り、画像用信号に変換し、補正メモリーは、アクティブマトリクスパネルの特性に合わせて入力信号等を補正するためのパネルに固有のメモリーである。特に、この補正メモリーは、各画素固有の情報を不揮発性メモリーとして融着、個別に補正するためのものである。すなわち、電気光学装置の画素に点欠陥のある場合には、その点の周囲の画素にそれに合わせて補正した信号を送り、点欠陥をカバーし、欠陥を目立たなくする。または、画素が周囲の画素に比べて暗い場合には、その画素により大きな信号を送って、周囲の画素と同じ明るさとなるようにするものである。

【0120】CPU とメモリーは通常のコンピュータのものと同様で、特にメモリーは各画素に対応した画像メモリーを RAM として持っている。また、画像情報に応じて、基板を裏面から照射するバックライトを変化させることもできる。

【0121】そして、これらの回路のそれぞれに適したオフセット領域あるいは LDD 領域の幅を得るために、3~10 系統の配線を形成し、個々に陽極酸化条件を変えられるようにすればよい。典型的には、アクティブマトリクス回路においては、チャンネル長が  $10\mu\text{m}$  で、LDD 領域の幅は  $0.4\sim 1\mu\text{m}$ 、例えば、 $0.6\mu\text{m}$ 。ドライバーにおいては、N チャンネル型 TFT で、チャンネル長  $8\mu\text{m}$ 、チャンネル幅  $200\mu\text{m}$  とし、LDD 領域の幅は  $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ 、例えば、 $0.25\mu\text{m}$ 。同じ

く P チャンネル型 TFT においては、チャンネル長  $5\mu\text{m}$ 、チャンネル幅  $500\mu\text{m}$  とし、LDD 領域の幅は  $0\sim 0.2\mu\text{m}$ 、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 。デコーダーにおいては、N チャンネル型 TFT で、チャンネル長  $8\mu\text{m}$ 、チャンネル幅  $10\mu\text{m}$  とし、LDD 領域の幅は  $0.3\sim 0.4\mu\text{m}$ 、例えば、 $0.35\mu\text{m}$ 。同じく P チャンネル型 TFT においては、チャンネル長  $5\mu\text{m}$ 、チャンネル幅  $10\mu\text{m}$  とし、LDD 領域の幅は  $0\sim 0.2\mu\text{m}$ 、例えば、 $0.1\mu\text{m}$  とすればよい。さらに、図 6 における、CPU、入力ポート、補正メモリー、メモリーの NTFT、PTFT は高周波動作、低消費電力用のデコーダーと同様に LDD 領域の幅を最適化すればよい。かくして、電気光学装置 74 を絶縁表面を有する同一基板上に形成することができた。

【0122】本発明においては、高抵抗領域の幅を 2~4 種類、またはそれ以上に用途によって可変することを特徴としている。また、この領域はチャンネル形成領域と全く同じ材料、同じ導電型であるという必要はない。すなわち、NTFT では、微量に N 型不純物を、また、PTFT では微量に P 型不純物を添加し、また、選択的に炭素、酸素、窒素等を添加して高抵抗領域を形成することもホットキャリアによる劣化と信頼性、周波数特性、オフ電流とのトレードオフを解消する上で有効である。

【0123】また、画素電極に設けられた TFT を駆動するドライバー回路の TFT としては、図 3~図 5 に示した TFT を用いることが望ましい。

【0124】

【効果】触媒元素を導入して低温で短時間で結晶化させ、さらにレーザー光または強光を照射した結晶性珪素膜を用いて、半導体装置を作製することで、生産性が高く、特性のよいデバイスを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例の工程を示す

【図 2】 実施例の工程を示す。

【図 3】 実施例の作製工程を示す。

【図 4】 実施例の作製工程を示す。

【図 5】 実施例の作製工程を示す。

【図 6】 実施例の作製工程を示す。

【図 7】 実施例の構成を示す。

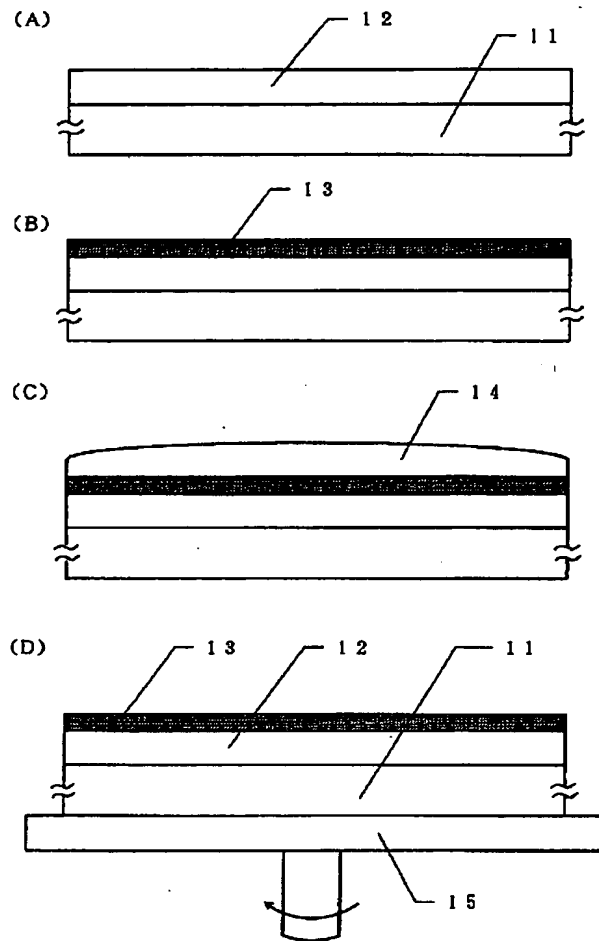
【符号の説明】

- 11・・・ガラス基板
- 12・・・非晶質珪素膜
- 13・・・酸化珪素膜
- 14・・・ニッケルを含有した酢酸溶液膜
- 15・・・ズピナー
- 21・・・マスク用酸化珪素膜
- 20・・・酸化珪素膜
- 11・・・ガラス基板
- 104・・・活性層
- 105・・・酸化珪素膜

23

106・・・ゲイト電極  
 109・・・酸化物層  
 108・・・ソース／ドレイン領域  
 109・・・ドレイン／ソース領域

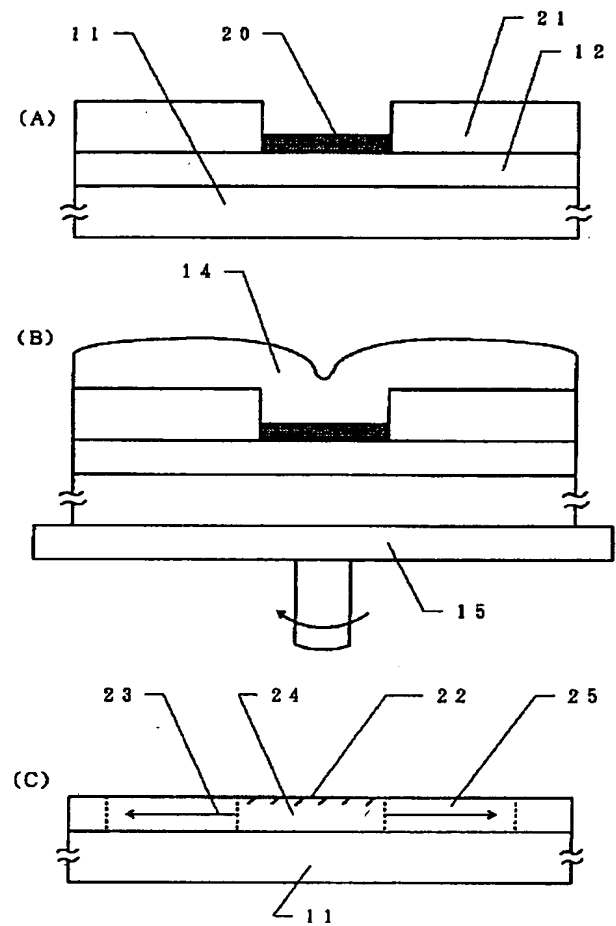
【図1】



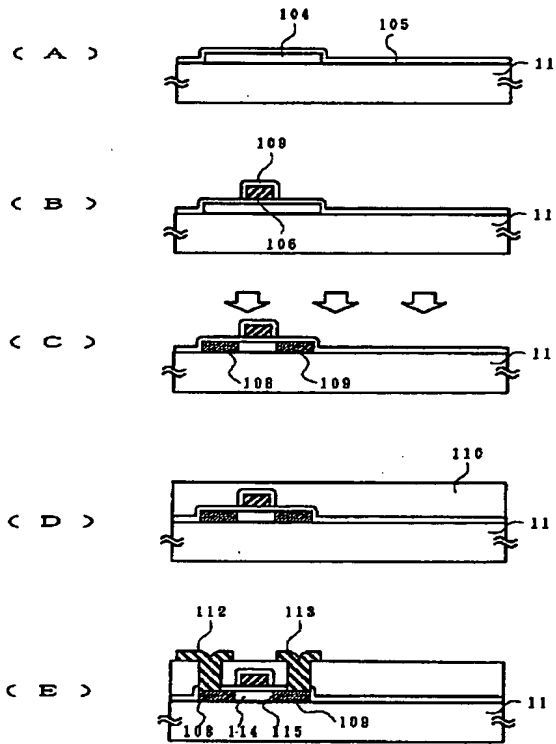
24

110・・・層間絶縁膜（酸化珪素膜）  
 112・・・電極  
 113・・・電極

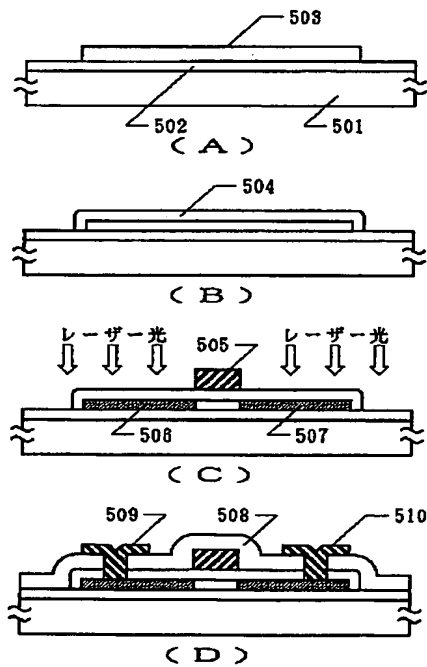
【図2】



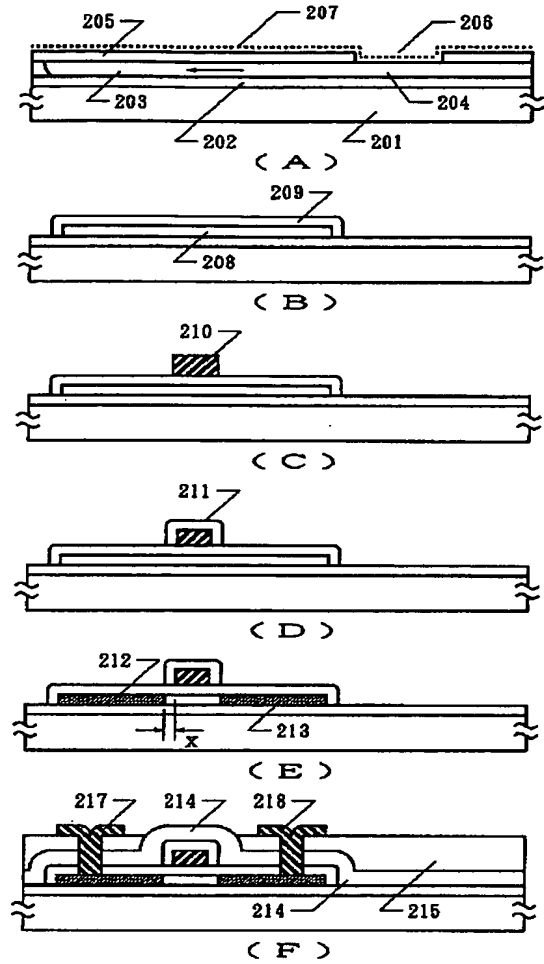
【図 3】



【図 5】

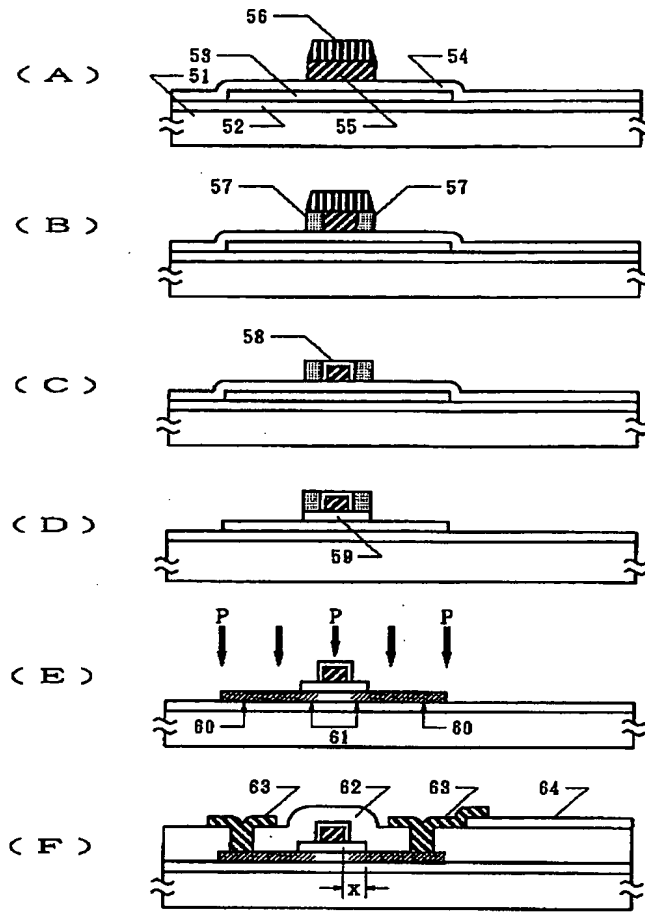


【図 4】

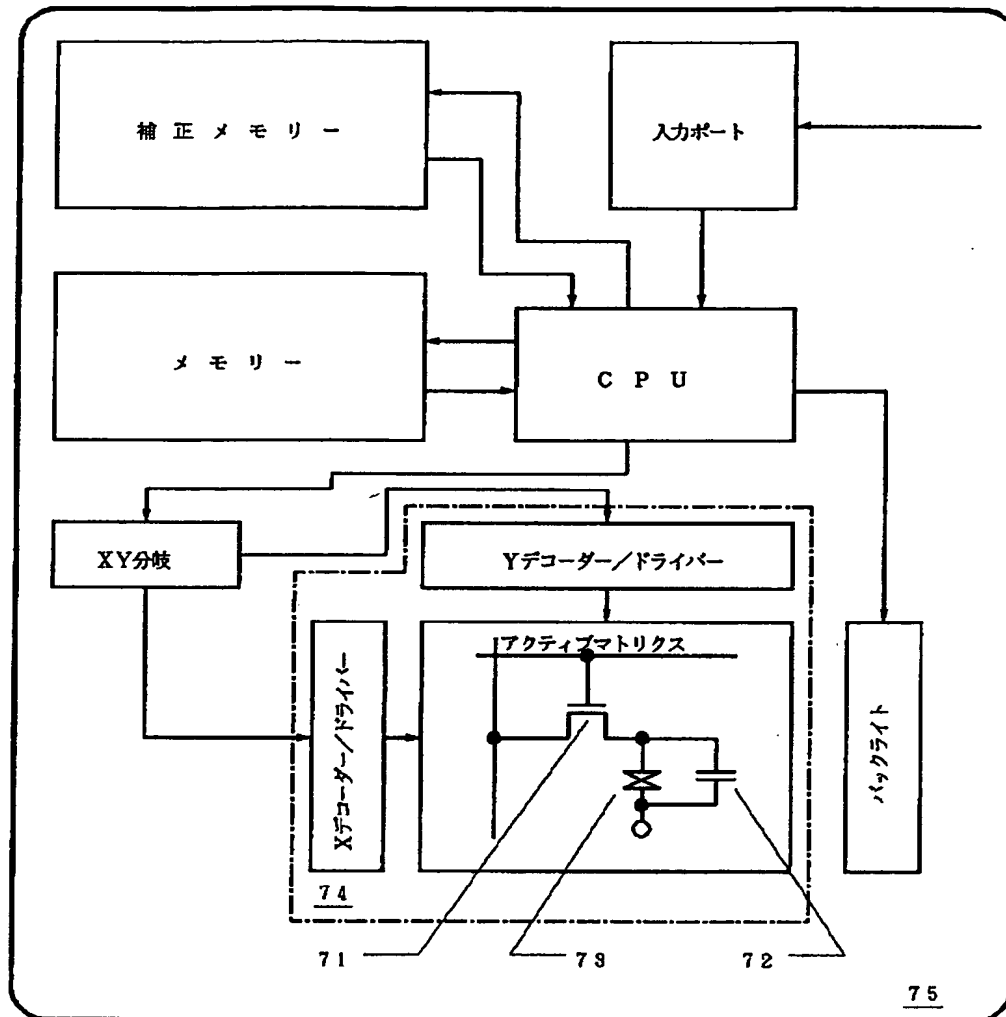




【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

H 0 1 L 29/786

21/336

31/10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 張 宏勇

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 山口 直明

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 鈴木 敦則

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**